

**(54) NICKEL HYDROXIDE ELECTRODE AND ALKALINE SECONDARY BATTERY WITH THIS ELECTRODE SERVING AS POSITIVE POLE**

(11) 5-159779 (A) (43) 25.6.1993 (19) JP  
 (21) Appl. No. 4-143451 (22) 8.5.1992 (33) JP (31) 91p.135927 (32) 10.5.1991  
 (71) JAPAN STORAGE BATTERY CO LTD (72) TERUO SONODA(1)  
 (51) Int. Cl<sup>5</sup>. H01M4/32, H01M4/52

**PURPOSE:** To provide an electrode and a battery excellent in Ah efficiency further with high energy density in a wide temperature range.

**CONSTITUTION:** A nickel hydroxide electrode, provided with an active material of hydroxide with a content of cobalt 10 to 20wt.% relating to nickel and cobalt and an active material holder with porosity 86 to 98%, is obtained. An alkaline secondary battery, with this nickel hydroxide electrode serving as a positive pole using a mixed water solution of kalium hydroxide and sodium hydroxide, mainly composed of sodium hydroxide, as an electrolyte, is obtained.

**(54) LITHIUM SECONDARY BATTERY**

(11) 5-159780 (A) (43) 25.6.1993 (19) JP  
 (21) Appl. No. 3-343946 (22) 2.12.1991  
 (71) ASAHI GLASS CO LTD (72) KATSU HARU IKEDA(2)  
 (51) Int. Cl<sup>5</sup>. H01M4/58, H01M4/02, H01M10/40

**PURPOSE:** To provide a secondary battery having high operating voltage with a large charge/discharge capacity and a long cycle life by using iron silicide easily manufacturable also industrially as a negative pole material.

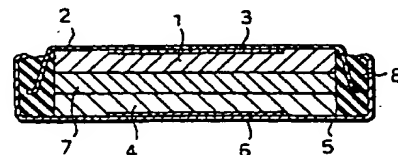
**CONSTITUTION:** Iron silicide is used as a lithium containable negative pole material. As the iron silicide,  $\text{Fe}_3\text{Si}_2$ ,  $\text{FeSi}$  or  $\text{FeSi}_2$  are preferable because charge/discharge by a large current can be also stably performed. As a form of using the iron silicide as the negative pole material, preferably a granular molded electrode of molding a granule of iron silicide or a slurry applied electrode of applying granular slurry of iron silicide to copper, stainless steel, etc., is used, but here a mean grain size of the granule is preferably made as small as possible. In the case of using as the granular molded electrode or granular slurry applied electrode, a cycle characteristic is improved in accordance with increasing a proportion of silicon of the iron silicide, to improve electronic conductivity in accordance with increasing a proportion of iron. In this way, high operating voltage can be realized to increase a charge/discharge capacity with an excellent cycle characteristic.

**(54) NONAQUEOUS ELECTROLYTE BATTERY**

(11) 5-159781 (A) (43) 25.6.1993 (19) JP  
 (21) Appl. No. 3-325780 (22) 10.12.1991  
 (71) SANYO ELECTRIC CO LTD (72) MASATOSHI TAKAHASHI(4)  
 (51) Int. Cl<sup>5</sup>. H01M4/66, H01M4/02, H01M10/40

**PURPOSE:** To improve reliability of a battery without worsening a high rate charge/discharge characteristic of the battery by constituting a surface of a negative pole current collector of copper coated with nickel or titanium.

**CONSTITUTION:** Chargeable/dischargeable negative and positive poles 1, 4 with metal oxide serving as an active material and a nonaqueous electrolyte are provided in a battery, and a surface of its negative pole current collector 3 is constituted of copper coated with nickel or titanium. In the negative pole current collector 3, nickel plating or titanium plating is applied by ordinary electric plating to a copper-made disk of predetermined thickness and diameter. In this way, apprehension of causing deterioration of essential reliability of the battery is not provided at all without melting the negative pole current collector in addition to excellence in a high rate charge/discharge characteristic.



THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-159781

(43)公開日 平成5年(1993)6月25日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
H 0 1 M	4/66	A		
	4/02	D		
	10/40	Z		

審査請求 未請求 請求項の数1(全 5 頁)

(21)出願番号 特願平3-325780

(22)出願日 平成3年(1991)12月10日

(71)出願人 000001889

三洋電機株式会社

大阪府守口市京阪本通2丁目18番地

(72)発明者 高橋 昌利

大阪府守口市京阪本通2丁目18番地 三洋  
電機株式会社内

(72)発明者 吉村 精司

大阪府守口市京阪本通2丁目18番地 三洋  
電機株式会社内

(72)発明者 古川 修弘

大阪府守口市京阪本通2丁目18番地 三洋  
電機株式会社内

(74)代理人 弁理士 西野 卓嗣

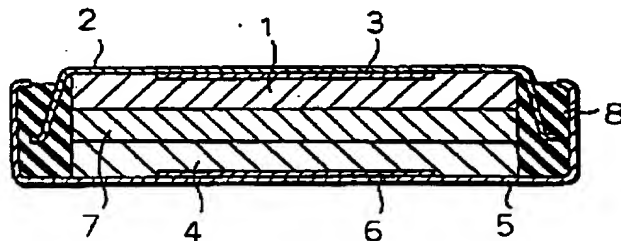
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 非水系電解液電池

(57)【要約】

【目的】 高率放電特性に優れ、かつ信頼性の高い非水系電解液電池を得ることを目的とする。

【構成】 充放電可能な炭素、或るいは金属酸化物を活性物質とする負極と、正極と、非水系電解液とから成り、前記負極の集電体として表面をニッケル、或るいはチタンで被覆した銅を用いることを特徴としている。



THIS PAGE BLANK (USPTO)

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 充放電可能な炭素、或るいは金属酸化物を活物質とする負極と、正極と、非水系電解液とを備え、前記負極の集電体として表面をニッケル、或るいはチタンで被覆した銅を用いることを特徴とする非水系電解液電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、正極と、負極と、非水系電解液とを備えた非水系電解液電池に関し、特に負極集電体の改良に関する。

## 【0002】

【従来の技術】正極とリチウムを活物質とする負極とを用いた非水系電解液電池は、その高エネルギー密度や優れた保存特性などが注目され、現在も活発な研究開発が行われている。その中でも負極に炭素材料や金属酸化物材料を用いた非水系電解液電池はエネルギー密度が高く、サイクル特性にも優れるため有望な電池系である。

【0003】一方、この種の電池では、負極集電体として金属銅が用いられている。それは銅は電気抵抗が小さく、加工性にも優れ、リチウムと合金化しないことによる。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】ところがこの種の電池では、非水系電解液中での溶解電位がリチウムに対して低いため、負極が充放電とともに電位が変動し、放電時には1～2V（対Li）になる。然も電池が短絡もしくは過放電された場合には、負極電位が3V（対Li）以上になることがあり、負極集電体の金属銅が溶解し、電池特性の低下を引き起こしてしまう。

【0005】一方、溶解電圧が高い金属材料としてはニッケルやチタンが挙げられるが、これらのものは、電気抵抗が大きいため、負極集電体に用いると電池の高率充放電特性が低下する。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明はこのような問題点に鑑みて為されたものであって、充放電可能な炭素、或るいは金属酸化物を活物質とする負極と、正極と、非水系電解液とを備え、その負極集電体の表面をニッケル或るいはチタンで被覆した銅で構成している。

## 【0007】

【作用】本発明によれば、電池の高率充放電特性を低下させることなく電池の信頼性を向上させることができる。

## 【0008】

【実施例】以下に本発明の実施例と比較例との対比に言及し詳述する。

【0009】（実施例1）第1図は本発明の一実施例としての偏平形非水系電解液二次電池の半断面図を示す。

1は充放電可能なコークス材料より成る負極であり、ニ

ッケルメッキした鉄から成る負極缶2の内底面に固着された負極集電体3に圧着されている。なお負極集電体3に本発明の主たる特徴を有するので詳細については後述する。4は正極であって充放電可能な活物質であるコバルト酸化物85重量%に、導電剤としてアセチレンブラック10重量%及び結着剤としてフッ素樹脂5重量%の割合で加え、十分混合した後、成型したものである。そしてこれをアルミニウム製の正極缶5の内底面に固着された同じくアルミニウム製の正極集電体6に圧着した。7はポリプロピレン製多孔性膜よりなるセパレータであって、プロピレンカーボネートにリチウム塩としてのヘキサフルオロリン酸リチウム（フッ素系ルイス酸リチウム）を1モル/1の割合で溶解した電解液が含浸されている。8は絶縁パッキングであり、この電池寸法は直径24mm、高さ3mmである。

【0010】ここで負極集電体3について詳細を説明する。厚さ3.0mm、直径24mmの銅製の円盤の全周に通常の電気メッキによってニッケルメッキを施す。そのメッキ層の厚みは約1μm程度である。このようにニッケルメッキした負極集電体3を用いた電池を本発明電池Aとした。

【0011】（比較例1）負極集電体3として銅を用いた以外は前記実施例1と同様の電池を作製した。そしてこの電池を比較電池Xとした。

【0012】（比較例2）負極集電体3としてニッケルを用いた以外は前記実施例1と同様の電池を作製した。そしてこの電池を比較電池Yとした。

【0013】これらの電池A、X、Yを用い、高率放電特性を比較した。このときの放電条件は、放電電流を0.5mAおよび5mA、放電終止電圧を2.0Vとした。この結果を、第2図に示す。これより、負極集電体3にニッケルメッキを施した銅を用いた本発明電池A、並びに銅を用いた比較電池Xは高率放電特性に優れることがわかる。

【0014】次に、これらの電池A、X、Yを3日間短絡した後の電池内部抵抗を表1に示す。

## 【0015】

## 【表1】

電池（電解液）	内部抵抗
本発明電池A (Ni on Cu)	8 - 10 Ω
比較電池X (Cu)	25 - 40 Ω
比較電池Y (Ni)	8 - 10 Ω

【0016】この表1から明らかなように、電池の両端が短絡された状態が続いて電池が過放電状態となると、

3

負極集電体 3 として銅を使用した比較電池 X は、その銅の溶解電圧が低いために溶解が起こり、その結果内部抵抗が上昇し、電池本来の信頼性の低下を招いてしまう。

【0017】このように、高効率放電特性の点からは負極集電体 3 にニッケルメッキを施した銅を用いた本発明電池 A と銅を用いた比較電池 X が優れているが、電池特性においては本発明電池 A と比較電池 Y とが優位であり、以上の結果から本発明電池 A が高効率放電、並びに信頼性の両特性を満たしている優れた電池であることがわかる。

【0018】なお、上記した本発明電池 A においては、銅の表面にニッケルメッキを施した負極集電体 3 を用いたが、ニッケル以外にチタンでも同じ結果が得られた。またメッキする方法として、電気メッキ以外に、無電解メッキでも良く、更に蒸着、或るいは塗布などの方法を用いて銅表面を被覆する手法が有効である。

【0019】また前記負極 1 として、充電可能なコークス以外に、熱分解炭素、黒鉛、酸化鉄、酸化ニオブ、酸化タングステンなども用いることができる。

【0020】さらに、前記正極 4 として、ニッケル酸化

物やマンガン酸化物であってもコバルト酸化物と同様な性能を発揮する。

【0021】

【発明の効果】本発明は以上の説明から明らかなように、充放電可能な炭素、或るいは金属酸化物を活性物質とする負極と、正極と、非水系電解液とから成り、前記負極の集電体として表面をニッケル、或るいはチタンで被覆した銅を用いているので、高率放電特性に優れている上に、負極集電体が溶解することなく電池本来の信頼性の低下を来す恐れは皆無である。

10

【図面の簡単な説明】

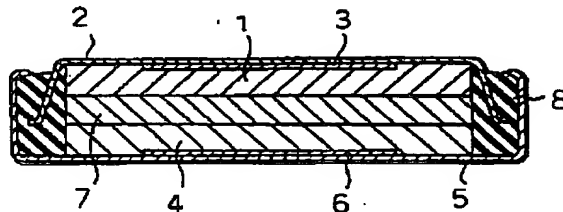
【図 1】本発明電池の断面図である。

【図 2】本発明電池と比較電池の高率放電特性図である。

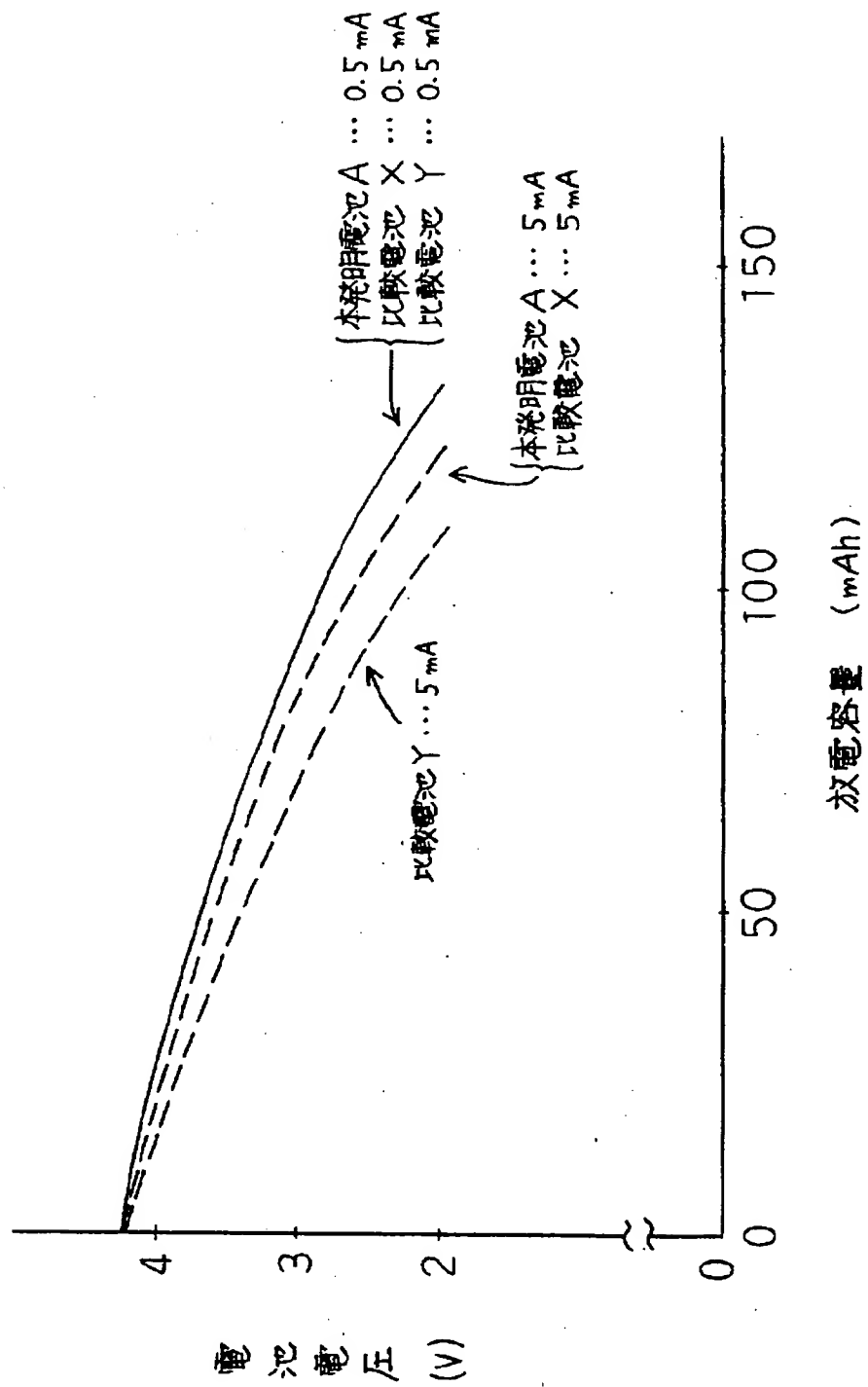
【符号の説明】

- |    |          |
|----|----------|
| 1  | 負極       |
| 3  | 負極集電体    |
| 4  | 正極       |
| A  | 本発明電池    |
| 20 | X、Y 比較電池 |

【図 1】



【図2】



フロントページの続き

(72) 発明者 渡辺 浩志  
大阪府守口市京阪本通 2 丁目 18 番地 三洋  
電機株式会社内

(72) 発明者 大下 竜司  
大阪府守口市京阪本通 2 丁目 18 番地 三洋  
電機株式会社内

THIS PAGE BLANK (USPTO)



**(54) NICKEL HYDROXIDE ELECTRODE AND ALKALINE SECONDARY BATTERY WITH THIS ELECTRODE SERVING AS POSITIVE POLE**

(11) 5-159779 (A) (43) 25.6.1993 (19) JP  
 (21) Appl. No. 4-143451 (22) 8.5.1992 (33) JP (31) 91p.135927 (32) 10.5.1991  
 (71) JAPAN STORAGE BATTERY CO LTD (72) TERUO SONODA(1)  
 (51) Int. Cl.<sup>8</sup> H01M4/32, H01M4/52

**PURPOSE:** To provide an electrode and a battery excellent in Ah efficiency further with high energy density in a wide temperature range.

**CONSTITUTION:** A nickel hydroxide electrode, provided with an active material of hydroxide with a content of cobalt 10 to 20wt.% relating to nickel and cobalt and an active material holder with porosity 86 to 98%, is obtained. An alkaline secondary battery, with this nickel hydroxide electrode serving as a positive pole using a mixed water solution of kalium hydroxide and sodium hydroxide, mainly composed of sodium hydroxide, as an electrolyte, is obtained.

**(54) LITHIUM SECONDARY BATTERY**

(11) 5-159780 (A) (43) 25.6.1993 (19) JP  
 (21) Appl. No. 3-343946 (22) 2.12.1991  
 (71) ASAHI GLASS CO LTD (72) KATSU HARU IKEDA(2)  
 (51) Int. Cl.<sup>8</sup> H01M4/58, H01M4/02, H01M10/40

**PURPOSE:** To provide a secondary battery having high operating voltage with a large charge/discharge capacity and a long cycle life by using iron silicide easily manufacturable also industrially as a negative pole material.

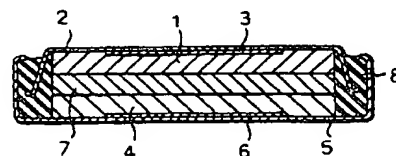
**CONSTITUTION:** Iron silicide is used as a lithium containable negative pole material. As the iron silicide,  $\text{Fe}_3\text{Si}_2$ ,  $\text{FeSi}$  or  $\text{FeSi}_2$  are preferable because charge-/discharge by a large current can be also stably performed. As a form of using the iron silicide as the negative pole material, preferably a granular molded electrode of molding a granule of iron silicide or a slurry applied electrode of applying granular slurry of iron silicide to copper, stainless steel, etc., is used, but here a mean grain size of the granule is preferably made as small as possible. In the case of using as the granular molded electrode or granular slurry applied electrode, a cycle characteristic is improved in accordance with increasing a proportion of silicon of the iron silicide, to improve electronic conductivity in accordance with increasing a proportion of iron. In this way, high operating voltage can be realized to increase a charge/discharge capacity with an excellent cycle characteristic.

**(54) NONAQUEOUS ELECTROLYTE BATTERY**

(11) 5-159781 (A) (43) 25.6.1993 (19) JP  
 (21) Appl. No. 3-325780 (22) 10.12.1991  
 (71) SANYO ELECTRIC CO LTD (72) MASATOSHI TAKAHASHI(4)  
 (51) Int. Cl.<sup>8</sup> H01M4/66, H01M4/02, H01M10/40

**PURPOSE:** To improve reliability of a battery without worsening a high rate charge/discharge characteristic of the battery by constituting a surface of a negative pole current collector of copper coated with nickel or titanium.

**CONSTITUTION:** Chargeable/dischargeable negative and positive poles 1, 4 with metal oxide serving as an active material and a nonaqueous electrolyte are provided in a battery, and a surface of its negative pole current collector 3 is constituted of copper coated with nickel or titanium. In the negative pole current collector 3, nickel plating or titanium plating is applied by ordinary electric plating to a copper-made disk of predetermined thickness and diameter. In this way, apprehension of causing deterioration of essential reliability of the battery is not provided at all without melting the negative pole current collector in addition to excellence in a high rate charge/discharge characteristic.



THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-159781

(43)公開日 平成5年(1993)6月25日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M	4/66	A		
	4/02	D		
	10/40	Z		

審査請求 未請求 請求項の数1(全 5 頁)

(21)出願番号	特願平3-325780	(71)出願人	000001889 三洋電機株式会社 大阪府守口市京阪本通 2 丁目18番地
(22)出願日	平成3年(1991)12月10日	(72)発明者	高橋 昌利 大阪府守口市京阪本通 2 丁目18番地 三洋 電機株式会社内
		(72)発明者	吉村 精司 大阪府守口市京阪本通 2 丁目18番地 三洋 電機株式会社内
		(72)発明者	古川 修弘 大阪府守口市京阪本通 2 丁目18番地 三洋 電機株式会社内
		(74)代理人	弁理士 西野 卓嗣

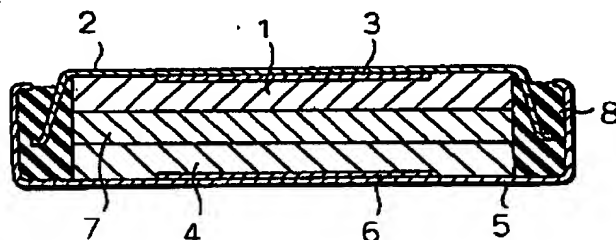
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 非水系電解液電池

(57)【要約】

【目的】 高率放電特性に優れ、かつ信頼性の高い非水系電解液電池を得ることを目的とする。

【構成】 充放電可能な炭素、或るいは金属酸化物を活性物質とする負極と、正極と、非水系電解液とから成り、前記負極の集電体として表面をニッケル、或るいはチタンで被覆した銅を用いることを特徴としている。



THIS PAGE BLANK (USPTO)

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 充放電可能な炭素、或るいは金属酸化物を活物質とする負極と、正極と、非水系電解液とを備え、前記負極の集電体として表面をニッケル、或るいはチタンで被覆した銅を用いることを特徴とする非水系電解液電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、正極と、負極と、非水系電解液とを備えた非水系電解液電池に関し、特に負極集電体の改良に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 正極とリチウムを活物質とする負極とを用いた非水系電解液電池は、その高エネルギー密度や優れた保存特性などが注目され、現在も活発な研究開発が行われている。その中でも負極に炭素材料や金属酸化物材料を用いた非水系電解液電池はエネルギー密度が高く、サイクル特性にも優れるため有望な電池系である。

【0003】 一方、この種の電池では、負極集電体として金属銅が用いられている。それは銅は電気抵抗が小さく、加工性にも優れ、リチウムと合金化しないことによる。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 ところがこの種の電池では、非水系電解液中での溶解電位がリチウムに対して低いため、負極が充放電とともに電位が変動し、放電時には1～2V（対Li）になる。然も電池が短絡もしくは過放電された場合には、負極電位が3V（対Li）以上になることがあり、負極集電体の金属銅が溶解し、電池特性の低下を引き起こしてしまう。

【0005】 一方、溶解電圧が高い金属材料としてはニッケルやチタンが挙げられるが、これらのものは、電気抵抗が大きいため、負極集電体に用いると電池の高率充放電特性が低下する。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明はこのような問題点に鑑みて為されたものであって、充放電可能な炭素、或るいは金属酸化物を活物質とする負極と、正極と、非水系電解液とを備え、その負極集電体の表面をニッケル或るいはチタンで被覆した銅で構成している。

## 【0007】

【作用】 本発明によれば、電池の高率充放電特性を低下させることなく電池の信頼性を向上させることができる。

## 【0008】

【実施例】 以下に本発明の実施例と比較例との対比に言及し詳述する。

【0009】（実施例1） 第1図は本発明の一実施例としての偏平形非水系電解液二次電池の半断面図を示す。1は充放電可能なコークス材料より成る負極であり、ニ

ッケルメッキした鉄から成る負極缶2の内底面に固着された負極集電体3に圧着されている。なお負極集電体3に本発明の主たる特徴を有するので詳細については後述する。4は正極であって充放電可能な活物質であるコバルト酸化物85重量%に、導電剤としてアセチレンブラック10重量%及び結着剤としてフッ素樹脂5重量%の割合で加え、十分混合した後、成型したものである。そしてこれをアルミニウム製の正極缶5の内底面に固着された同じくアルミニウム製の正極集電体6に圧着した。7はポリプロピレン製多孔性膜よりなるセパレータであって、プロピレンカーボネートにリチウム塩としてのヘキサフルオロリン酸リチウム（フッ素系ポリス酸リチウム）を1モル/1の割合で溶解した電解液が含まれている。8は絶縁パッキングであり、この電池寸法は直径24mm、高さ3mmである。

【0010】 ここで負極集電体3について詳細を説明する。厚さ3.0mm、直径24mmの銅製の円盤の全周に通常の電気メッキによってニッケルメッキを施す。そのメッキ層の厚みは約1μm程度である。このようにニッケルメッキした負極集電体3を用いた電池を本発明電池Aとした。

【0011】（比較例1） 負極集電体3として銅を用いた以外は前記実施例1と同様の電池を作製した。そしてこの電池を比較電池Xとした。

【0012】（比較例2） 負極集電体3としてニッケルを用いた以外は前記実施例1と同様の電池を作製した。そしてこの電池を比較電池Yとした。

【0013】 これらの電池A、X、Yを用い、高率放電特性を比較した。このときの放電条件は、放電電流を0.5mAおよび5mA、放電終始電圧を2.0Vとした。この結果を、第2図に示す。これより、負極集電体3にニッケルメッキを施した銅を用いた本発明電池A、並びに銅を用いた比較電池Xは高率放電特性に優れることがわかる。

【0014】 次に、これらの電池A、X、Yを3日間短絡した後の電池内部抵抗を表1に示す。

## 【0015】

## 【表1】

電 池 （電解液）	内部抵抗
本発明電池A (Ni on Cu)	8 - 10 Ω
比較電池X (Cu)	25 - 40 Ω
比較電池Y (Ni)	8 - 10 Ω

【0016】 この表1から明らかなように、電池の両端が短絡された状態が続いて電池が過放電状態となると、

THIS PAGE BLANK (USPTO)

3

負極集電体3として銅を使用した比較電池Xは、その銅の溶解電圧が低いために溶解が起り、その結果内部抵抗が上昇し、電池本来の信頼性の低下を招いてしまう。

【0017】このように、高効率放電特性の点からは負極集電体3にニッケルメッキを施した銅を用いた本発明電池Aと銅を用いた比較電池Xが優れているが、電池特性においては本発明電池Aと比較電池Yとが優位にあり、以上の結果から本発明電池Aが高効率放電、並びに信頼性の両特性を満たしている優れた電池であることがわかる。

【0018】なお、上記した本発明電池Aにおいては、銅の表面にニッケルメッキを施した負極集電体3を用いたが、ニッケル以外にチタンでも同じ結果が得られた。またメッキする方法として、電気メッキ以外に、無電解メッキでも良く、更に蒸着、或るいは塗布などの方法を用いて銅表面を被覆する手法が有効である。

【0019】また前記負極1として、充電可能なコークス以外に、熱分解炭素、黒鉛、酸化鉄、酸化ニオブ、酸化タングステンなども用いることができる。

【0020】さらに、前記正極4として、ニッケル酸化 \* 20

4

\*物やマンガ氧化物であってもコバルト氧化物と同様な性能を発揮する。

【0021】

【発明の効果】本発明は以上の説明から明らかなように、充放電可能な炭素、或るいは金属酸化物を活物質とする負極と、正極と、非水系電解液とから成り、前記負極の集電体として表面をニッケル、或るいはチタンで被覆した銅を用いているので、高率放電特性に優れている上に、負極集電体が溶解することなく電池本来の信頼性の低下を来す恐れは皆無である。

【図面の簡単な説明】

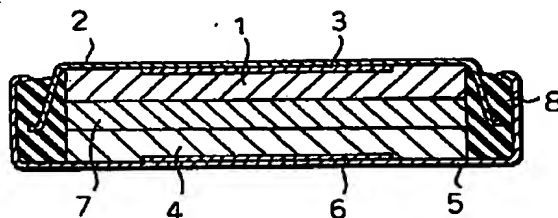
【図1】本発明電池の断面図である。

【図2】本発明電池と比較電池の高率放電特性図である。

【符号の説明】

- |     |       |
|-----|-------|
| 1   | 負極    |
| 3   | 負極集電体 |
| 4   | 正極    |
| A   | 本発明電池 |
| X、Y | 比較電池  |

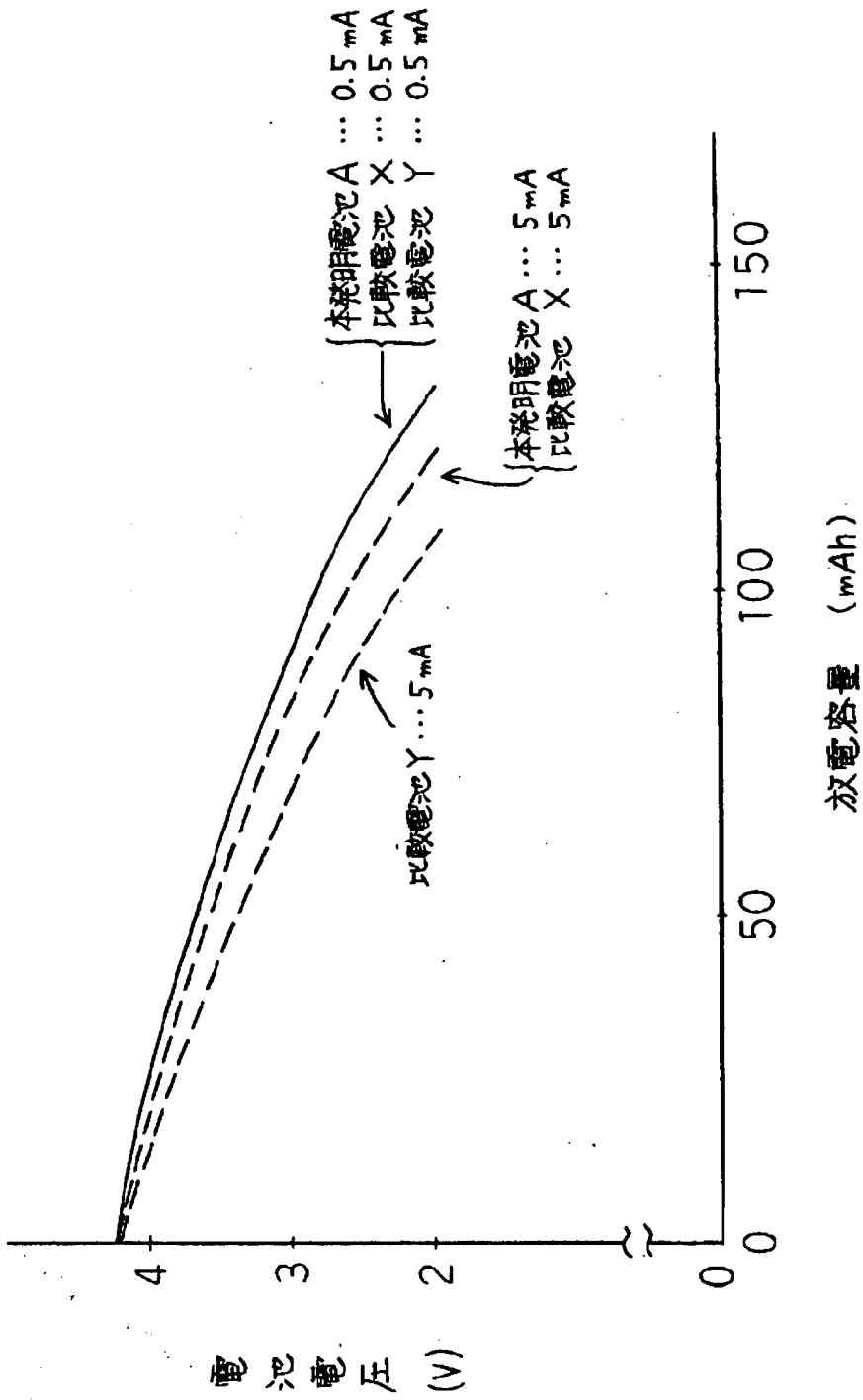
【図1】



**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



【図2】



— THE PAGE BLANK (USPTO)

フロントページの続き

(72)発明者 渡辺 浩志  
大阪府守口市京阪本通2丁目18番地 三洋  
電機株式会社内

(72)発明者 大下 竜司  
大阪府守口市京阪本通2丁目18番地 三洋  
電機株式会社内

THIS PAGE BLANK (USPTO)